KONSTITUTION DES DIACETYLINDIGOS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

JOHANNES VON PFEIFFER

AUS RIGA.

ACAD. LOCO DAT. BIBL.

HALLE A. S.
HOFBUCHDRUCKEREI C. A. KAEMMERER & CO.
1911.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0010

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil 7
Experimenteller Teil 16

Erster Teil.

Analytischer Weg.

I. Darstellung der Ausgangsprodukte 16
II. Versuch zur Darstellung eines alkalilöslichen Diacetindigweiss 18
III. Versuch zum Nachweis des Carbonyls im Diacetindigweiss und Diacetylindigo 20
IV. Oximierung und Methylierung des Indigweiss in alkalischer Lösung 22
V. Abbau des Diacetylindigos 23
1. Oxydation mit Chromsäure 23
2. Oxydation mit Kaliumpermanganat . . 24
VI. Molekulargewichtsbestimmungen von Diacetindigweiss und Diacetindigo 27
VII. Acetylierung des Indigweiss in alkoholisch-alkalischer Lösung 27

Synthetischer Weg.

I. Darstellung der Ausgangsprodukte 29
II. Konstitutionsbestimmung des alkalilöslichen Acetindoxyl's 31
III. Synthese des Diacetindigos 32
IV. Synthetische Versuche mit O-Acetindoxyl . . 33

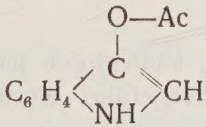
Zweiter Teil.

I. Acylierung des Tolylindigos 37
II. Acetylierung des Dibromindigos 42
„ Tetrabromindigos 43
„ Hexabromindigos 44

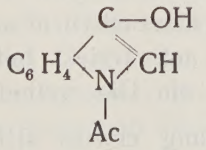
Theoretischer Teil.

Durch Acylierung des Indoxyls entstehen, je nach der Art der Einwirkung der Acylierungsmittel, zwei isomere Monoacylderivate.[1])

Durch Acylierung der wässrigen, alkalischen Lösung von Indoxylsalzen bilden sich Monoacylverbindungen, welche auf Grund ihres chemischen Verhaltens, nämlich ihrer Unlöslichkeit in Alkalilauge und der Fähigkeit mit salpetriger Säure N-Nitrosoverbindungen zu geben, von Drescher für O-Acetindoxyle von folgender Konstitution gehalten wurden:



Durch Einwirkung von Acylierungsmitteln auf freies Indoxyl bilden sich Monoacylderivate, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkalilauge auszeichnen und keine N-Nitrosoverbindungen geben. Diesen Körpern kommt daher die folgende Konstitutionsformel zu:



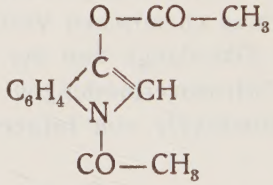
1) Vorländer und Drescher Ber. 34,2, 1854; Drescher, Dissertation, Halle 1902.

Die O-Monoacylindoxyle unterscheiden sich von den N-Derviaten noch durch folgende charakteristische Reaktionen:

Die Eisessiglösung der O-Acylindoxyle wird durch Oxydationsmittel, wenig konz. Salpetersäure, salpetrige Säure, Bromwasser, dunkelrotviolett gefärbt, welche Färbung Drescher auf die Bildung einer dem Diacylindigo verwandten Verbindung zurückzuführen glaubte.

Die Eisessiglösung der N-Acylindoxyle wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Gemeinsam ist beiden isomeren Monoacetylindoxylen die Fähigkeit bei weiterer Acetylierung in ein Diacetylindoxyl überzugehen:



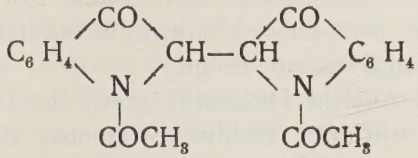
Diese Verbindung kann durch partielle Verseifung in das N-Acetindoxyl übergeführt werden.

Auf Grund dieses Verhaltens des Indoxyls gegen Acetylierungsmittel erwartete Drescher, daß auch das zum Indoxyl in naher Beziehung stehende Indigweiß bei der verschiedenen Acylierungsart zwei isomere Diacylderivate liefern würde:

N- und O-Diacylverbindungen. Er erhielt aber durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine alkalische Indigweißlösung und auf freies Indigweiß nicht zwei isomere, sondern nur ein Diacetylindigweiß.

Letztere Verbindung erwies sich identisch mit der von Liebermann und Dickhuth auf einem anderen Wege, dem der acetylierenden Reduktion, nämlich durch Erhitzen

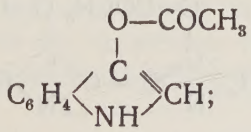
von Indigo, Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltenen und als Ketoform des N-Diacetindigweiß



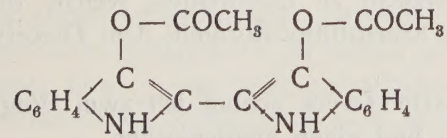
beschriebenen Verbindung.[1])

Das so auf verschiedene Weise dargestellte Diacetylindigweiß zeigt in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit O-Acetylindoxyl. Es ist, wie letzteres, in Alkali unlöslich und seine Eisessiglösung wird durch Oxydationsmittel auch dunkelrotviolett gefärbt. Ferner gibt die Verbindung ein dem Diacetylindoxyl entsprechendes Tetraacetylindigweiß.

Nach seiner Entstehung und seinem Verhalten gehört dieses Diacetylderivat des Indigweiß zu derselben Art von Verbindungen wie das O-Acetindoxyl:



es würde demnach als O-Acetylderivat des Indigweiß von folgender Konstitution aufzufassen sein:



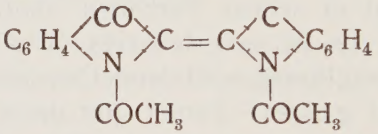
Die charakteristische Farbreaktion, welche das Diacetylindigweiß bei der Oxydation zeigt, ist zurückzuführen auf die Entstehung einer prachtvoll rotgefärbten Verbindung, die Liebermann und Dickhuth als Diacetylindigo bezeichnen.

---

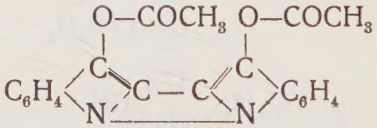
1) Ber. 21, 442; Bez. 24, 4130 u. Dickhuth, Dissertation, Jena 1893.

Die beiden verschiedenen Ansichten Dickhuth's und Dreschers über die Konstitution des Diacetylindigweiß haben auch eine verschiedene Auffassung von der Konstitution des aus dem Diacetylindigweiß entstandenen roten Oxydationsproduktes zur Folge.

Nach der Ansicht Dickhuths greift die Oxydation an den beiden mittleren Kohlenstoffatomen des Diacetylindigweiß an und führt dasselbe in ein Indigoderivat über. Demzufolge drückt er dessen Konstitution durch folgende Strukturformel aus:



Wenn dagegen das Diacetindigweiß eine O-Verbindung ist, so könnte die Oxydation die Indigogruppen unter Bildung eines dem Indigo nahestehenden roten Azins angreifen:



I.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Vorländer habe ich versucht zu entscheiden, welche von den oben angeführten Konstitutionsformeln dem Diacetylindigo entspricht.

Zu diesem Zweck schlug ich zwei Wege ein, einen analytischen und einen synthetischen.

Analytischer Weg.

Durch die analytischen Methoden mußte die Lage der Acetylgruppen im Molekül ermittelt werden. Die zwei hierbei existierenden Möglichkeiten der Lage werden durch die beiden oben besprochenen Formeln ausgedrückt.

Die Versuche liefen darauf hinaus, durch Reduktion des Körpers, des Diacetylindigweiß oder des Diacetylindigos, sowie durch partielle Verseifung des Tetraacetylindigweiß, analog der Entacetylierung des Diacetindoxyls, zu einem alkalilöslichen Diacetindigweiß zu gelangen. Die Alkalilöslichkeit des letzteren Körpers würde auf freie Hydroxylgruppen und somit indirekt auf die an den Imidogruppen sitzenden Substituenten hinweisen.

Es wurden weiter Versuche angestellt, um freie Ketongruppen, wie sie Liebermann und Dickhuth im Diacetylindigo annehmen, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nachzuweisen.

Des weiteren versuchte ich eine wäßrig-alkalische Indigooximlösung zu acetylieren, sowie eine Indigweißlösung zu methylieren, um zu sehen, ob die Oxydation nicht auch einen Farbenumschlag in den Reaktionsprodukten hervorruft.

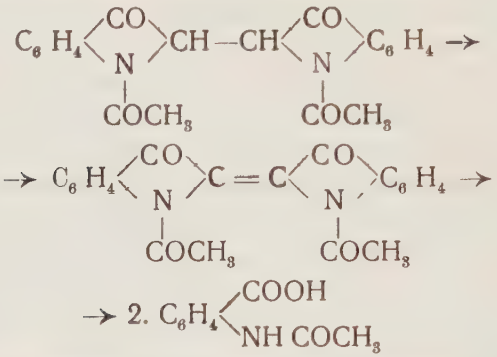
Mit Ausnahme der Reduktion des Diacetylindigos durch Zinkstaub in Eisessiglösung führten diese Versuche nicht zu Ergebnissen, durch die ein sicherer Einblick in die Konstitution des zu untersuchenden Körpers hätte gewonnen werden können.

Erst durch Abbau mit Oxydationsmitteln gelang es, die Konstitution des Diacetylindigweiß und Diacetylindigos einwandfrei zu ermitteln.

Als Oxydationsverfahren war besonders das von F. Sachs angegebene geeignet.[1]) Es beruht auf der Oxydation mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton. Durch allmählichen Zusatz desselben zu der Acetonlösung der Substanz wird in der Wärme bei anhaltendem Kochen das Diacetylindigweiß zu N-Acetylanthranilsäure aboxydiert. Der Oxydationsvorgang verläuft so, daß der Körper zuerst in Diacetylindigo übergeht, der alsdann abgebaut wird. Dieser Verlauf der Oxydation erbringt somit für beide Körper den Konstitutionsbeweis.

1) Ber. 34, 501.

Die Oxydation verläuft folgendermaßen:



Auch Chromsäure oxydiert den Körper in Eisessiglösung zu diesem Anthranilsäurederivat, doch verläuft die Oxydation in diesem Fall nicht so glatt wie die vorige, da sich hierbei eine beträchtliche Menge von Nebenprodukten bildet.

Durch diesen Abbau ist die Lage der Acetylgruppen im Diacetylindigo ermittelt.

Die Imidowasserstoffatome sind substituiert und die Liebermann-Dickhuth-Formel hat dadurch ihre Bestätigung gefunden.

Man könnte die Frage stellen, ob die auffallende rote Farbe des Diacetylindigos auf einen polymolekularen Bau des Moleküls zurückzuführen sei.

Es wäre denkbar, daß im Augenblick der Oxydation das Molekül sich verdoppelt oder verdreifacht. Ich habe jedoch Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die alle auf das einfache Molekül stimmende Werte lieferten.

Eine Ursache für die Farbänderung kann, wie Falck und Nelson annehmen, im stereoisomeren Bau des Moleküls liegen.[1])

Organische Verbindungen, die eine Aethylenbindung enthalten, zeigen oft nach der Art der Fumarsäure und

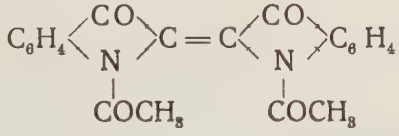
1) Georg Falck u. Nelson C. 1908 S. 648.

Maleinsäure die Eigentümlichkeit in zwei stereoisomeren Formen zu existieren, in einer cis-Form und einer trans-Form. „Von den beiden isomeren Verbindungen ist, wenn die eine gefärbt ist ,die andere entweder farblos oder anders gefärbt, und zwar ist die cis-Form tiefer gefärbt als die trans-Form."

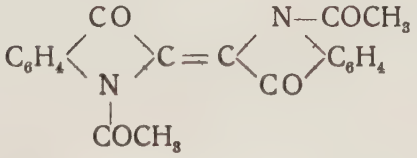
Nach diesen Anschauungen käme dem Indigo die cis-Form zu, dessen noch nicht entdeckte Diacetylverbindung blau sein muß, und dem roten Indigo, dessen Diacetylverbindung Gegenstand meiner Untersuchung ist, käme die trans-Form zu.

Diese Anschauungen werden durch folgende Strukturformeln ausgedrückt:

I. cis-Form:



II. trans-Form:



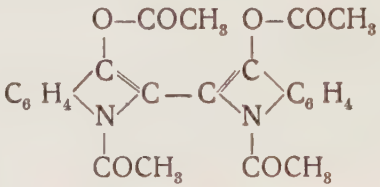
Diese hypothetische Annahme ist indessen schwierig experimentell zu begründen. Es ist schließlich zu berücksichtigen, daß die Änderungen, welche die Funktionen der Imidogruppen im Indigo durch Acetylierung erleiden, eine Änderung der Farbe bedingen können.

Bei Behandlung des Indigos mit einer für die volle Reduktion zum Indigweiß unzureichenden Menge Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung geht derselbe mit intensiv dunkelroter Farbe in Lösung, die alsdann durch einen weiteren Zusatz von Zinkstaub in die farblose Lösung des Indigweiß umgewandelt wird.

Ich versuchte die rote Phase durch Acetylierung zu fassen, in der Hoffnung direkt den roten Diacetylindigo zu bekommen. Dieses gelang mir aber nicht. Ich erhielt

einen farblosen Körper, der sich als ein Gemisch von Diacetylindigweiß mit Tetraacetylindigweiß, verunreinigt mit Indigo, herausstellte. Ich fand, daß dasselbe Gemisch sich auch bildete, wenn Indigo unter denselben Bedingungen, unabhängig von der roten Phase, mit einer ausreichenden Menge Zinkstaub zum farblosen Indigweiß reduziert wurde.

Das Indigweiß ist also befähigt beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid vier Acetylgruppen direkt aufzunehmen und in das Tetraacetylindigweiß überzugehen,

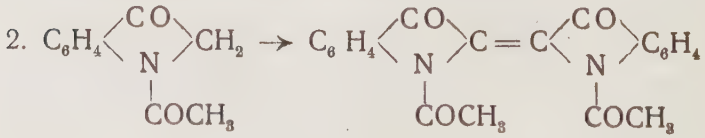


während man bisher zum Tetraacetylindigweiß nur durch Behandlung des trockenen Diacetylindigweiß mit Essigsäureanhydrid gelangen konnte.

Synthetischer Weg.

Drescher sah das N-Acetindoxyl auf Grund des chemischen Verhaltens als N-Derivat des Indoxyls an, was ich durch Überführung in die N-Acetylanthranilsäure bestätigt fand. Das N-Acetindoxyl läßt sich durch das oben erwähnte Oxydationsverfahren von Sachs unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen in Diacetylindigo überführen.

Die Synthese verläuft folgendermaßen:



Dadurch ist auch auf diesem Wege die Konstitution bestimmt und der genetische Zusammenhang mit dem einen der beiden Acetindoxyle festgestellt.

II.

In diesem Teil habe ich versucht nachzuweisen, ob die Erscheinung des schroffen Farbenwechsels beim Eintritt von Acylgruppen in substituierte Indigoderivate sich als eine allgemeine Eigenschaft in dieser Körperklasse herausstellt.

Ich stellte die Untersuchung mit folgenden von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellten substituierten Indigoderivaten an:

o-Tolylindigo (Indigo MLB/RR).

Dibromindigo.

Tetrabromindigo (Indigo MLB/4 B).

Hexabromindigo (Indigo MLB/6 B).

Mit Ausnahme des Dibromindigos, der bei der Aufnahme von zwei Acetylgruppen rotviolett wird und daher sich dem Diacetylindigo am meisten nähert, verhalten sich die anderen abweichend. Sie werden durch die Acylierung gelbrot, eine Farbe, die je nach der Grundsubstanz, variiert. Allen diesen Verbindungen ist Unbeständigkeit gemeinsam: sie verändern sich in kurzer Zeit beim Liegen an der Luft und werden braun.

Experimenteller Teil.

Erster Teil.

Analytischer Weg.

I. Zur Darstellung von Diacetindigweiß benutzte ich die von Drescher und Dickhuth angegebenen Methoden.[1])

Es wird nach Drescher Indigo mit der gleichen Gewichtsmenge Aetznatron und Zinkstaub in der 30-fachen Menge Wasser suspendiert und unter Leuchtgas und bei etwa 50—60° reduziert. Die Lösung wird darauf durch Einstellen in Eiswasser abgekühlt und mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von kleinen Mengen 20-proz. Natronlauge geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe der alkalischen Lösung sich an der Luft nicht mehr blau färbt. Das mit Zink vermischte Produkt wird von der sauer gewordenen Lösung abgesaugt, vollständig getrocknet und mit Eisessig bis zur Erschöpfung ausgekocht. Aus dem Filtrat krystallisiert das Acetylprodukt in schön ausgebildeten, seidenglänzenden, farblosen Nadeln aus. Die Hauptmenge fällt durch Wasser krystallinisch aus.

Gut hat sich nach meinen Erfahrungen der Zusatz von Weingeist (1/3 Volumen des angewendeten Wassers) zur Küpe bewährt. Die Acetylierung erfolgt dadurch leichter und das Reaktionsprodukt scheidet sich in schönen Nadeln ab. Um ein zinkfreies Produkt zu gewinnen, ist es zweckmäßig nach beendeter Reduktion die abgekühlte Küpe in einen unter Leuchtgas stehenden Schüttelkolben

1) Drescher, Dissertation, Halle 1902; Dickhuth, Dissertation, Jena 1893.

abzuheben, oder man stellt eine Hydrosulfitküpe her,[1]) die nach Drescher folgendermaßen acetyliert wird:

20 gr. Indigo, 240 gr. 12-prozent. Natronlauge, 600 gr. konzentrierte Hydrosulfitlösung und 200 ccm Wasser werden unter Leuchtgas bei einer Temperatur von 40—50° behandelt und darauf durch allmählichen Zusatz von Essigsäureanhydrid acetyliert.

Die Methode von Dickhuth beruht auf der acetylierenden Reduktion des Indigos. Man verreibt Indigo mit der doppelten Gewichtsmenge von entwässertem Natriumacetat und mit der 3-fachen Gewichtsmenge Zinkstaub. Das Gemisch wird in einem Rundkolben mit der 7-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid versetzt und in kochendem Wasserbade beständig geschüttelt, bis die Masse gleichmäßig grau wird. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kolbens mit viel Wasser versetzt, nach 4—5 stündigem Stehen abgesaugt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die Gewinnung des Reaktionsproduktes geschieht wie oben.

Nach Drescher ist der Zusatz von entwässertem Natriumacetat in obiger Vorschrift unnötig, auch ist es zweckmäßig das Essigsäureanhydrid noch heiß vom Reaktionsprodukt und dem Zink abzusaugen, um von den Zersetzungsprodukten des Indigos zu trennen, die bei der acetylierenden Reduktion entstehen und welche, da sie mit Wasser aus der Essigsäureanhydridlösung als gelbe amorphe Massen gefällt werden, das Reaktionsprodukt verunreinigen und deshalb die Ausbeute an Diacetylindigweiß verringern.

Wegen dieses Verlustes ist das Verfahren von Drescher der Methode der acetylierenden Reduktion vorzu-

1) Ein Liter käufliche, mit schwefliger Säure frisch gesättigte Natriumbisulfitlösung (sp. Gew. 1,37) wird mit einem Zinkbrei aus 130 gr Zinkstaub und 500 ccm Wasser unter Eiskühlung reduziert, auf 1,9 Liter Gesamtvolumen mit Wasser verdünnt, mit 600 ccm 20 Proz. Kalkmilch vermischt und nach 12 stündigem Stehen vom Niederschlag abgehoben. Während der Reduktion darf die Temperatur nicht über 40° steigen.

ziehen, obgleich die letztere den Vorzug der Einfachheit in der Ausführung besitzt.

Zur Darstellung von Diacetylindigo verteilt man vollständig getrocknetes Diacetylindigweiß in seinem 70-fachen Gewicht Eisessig und leitet gasförmige salpetrige Säure (aus arseniger Säure und konz. Salpetersäure) ein. Die ursprünglich farblose Suspension färbt sich unter Auflösung der Substanz erst gelb, dann braun und schließlich intensiv dunkelrot. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Substanz nicht durch allzulanges Einleiten überoxydiert wird, was leicht an der sich bald einstellenden Bräunung zu erkennen ist.

Zweckmäßig ist es, das noch mit Zink vermischte rohe Diacetindigweiß, ohne vom Zink zu trennen, direkt in Eisessigsuspension zu oxydieren. Die noch warme Flüssigkeit wird vom Zinkstaub abgesaugt und setzt nach zwölfstündigem Stehen die Hauptmenge in schönen prachtvoll rot gefärbten Krystallblättchen ab.

II. Versuche ein alkalilösliches Diacetindigweiß darzustellen.

1. Reduktion von Diacetylindigo.

1,0 gr. Diacetylindigo wird in 80 ccm Eisessig aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade mit 0,5 gr. Zinkstaub bis zur Entfärbung, die nach etwa 10 Minuten eintritt, reduziert. Man laugt darauf vom Zink schnell ab und erhält durch Fällung mit Wasser gelbliche Flocken ; 0,2 gr. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Eisessig und Chloroform, schwer löslich. Der Körper gibt Indigoreaktionen und löst sich zu einem Teil in Natronlauge nach Art einer Küpe auf.

Dieser alkalilösliche Teil läßt sich in alkalischer Lösung nicht durch Schütteln mit Essigsäurehydrid acetylieren. Der in Alkali unlösliche Teil gibt keine Indigoreaktionen.

Die alkalilösliche Verbindung krystallisiert aus Chloroform in kleinen weißen Kryställchen; Schmp. bei 200 bis 205° unter Zersetzung. Die weitere Acetylierung des Körpers auf trockenem Wege führte zu einem Acetylprodukt, das sich in Krystallform und in seinen Eigenschaften dem Tetraacetylindigweiß gleich verhielt. Es liegt demnach wahrscheinlich das gesuchte alkalilösliche Acetylindigweiß vor, welches der geringen Ausbeute wegen nicht analysiert werden konnte.

Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften, ihrem Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen, der Fähigkeit in Tetraacetylindigweiß überzugehen mit dem von Dickhuth dargestelltem alkalilöslichem Diacetylindigweiß überein.[1])

2. Versuche zur partiellen Verseifung von Tetraacetylindigweiß.

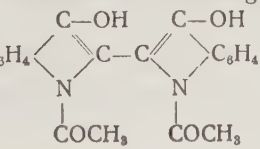
a) Ich erhitzte eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Eisessiglösung von 0,5 gr. Tetraacetylverbindung auf dem Sandbade. Nach 3-stündigem Erhitzen fällte ich das Reaktionsprodukt durch Wasser aus. Es erwies sich als unveränderter Körper.

b) Ein (1) gr. Tetraacetindigweiß wird in 50 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade mit wechselnden Mengen konz. wässriger Bromwasserstoffsäure erhitzt. Durch Wasser wird ein amorpher, alkaliunlöslicher noch Inigoreaktionen zeigender Niederschlag gefällt.

Seiner amorphen Beschaffenheit wegen konnte er nicht weiter untersucht werden.

c) Versuche die Substanz in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat zu entacetylieren führten zu keinem Di-

---

1) Liebermann und Dickhuth erhielten durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetylindigo ein alkalilösliches Diacetindigweiß, dessen Konstitution sie durch die Formel  ausdrücken.

acetylprodukt. Es konnte nur die Bildung von Indigo, der sich in schön krystallinischer Form abschied, beobachtet werden. Natriumalkoholat wirkt, auch nur tropfenweise angewendet, stark verseifend auf die Substanz ein.

d) 0,2 gr. Substanz wurden in einer Mischung von einem Teil konz. Schwefelsäure und 2 Teilen Eisessig bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche geschüttelt. Es trat nicht die erwartete Reaktion ein. Ausbeute an unverändertem Körper 0,15 gr. Bei längerem Schütteln bildete sich Indigosulfosäure.

III. Versuche zum Nachweis des Carbonyls im Diacetylindigweiß und Diacetindigo.

Die Versuche die Substanzen direkt in alkalischer Lösung zu oximieren scheiterten an der Unbeständigkeit derselben gegen Alkalien; aber auch die Oximierung in neutraler Lösung, wie ich sie auszuführen versucht habe, führte zu keinem Ergebnisse.

1. Eine Suspension von 1 gr. Diacetindigweiß in 100 ccm Alkohol wurde mit einer alkalischen Lösung von 0,4 gr. (2 Mol.) durch Natriumalkoholat neutralisiertem salzsaurem Hydroxylamin vermischt. Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade bei 40° trat keine Reaktion ein. Durch Wasser wurden 0,7 gr. Ausgangsprodukt zurückgewonnen. Bei höherer Temperatur erfolgte Abspaltung von Acetylgruppen unter Bildung von Indigo.

2. Man schlämmt 0,5 gr. Diacetylindigo in 30 ccm Eisessig auf und erwärmt die Suspension mit einer Eisessiglösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 ½ Mol.). Nach kurzer Zeit entsteht eine tiefblaue Lösung, aus der sich eine in langen, stark kupferglänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung ausscheidet. Der Körper ist kein Oxim, da er sich auch beim Erwärmen der Eisessiglösung des Ausgangsproduktes mit ein Paar Tropfen rauchender Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder beim Erhitzen

des Diacetylindigos in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig bildet. Die Reaktion verläuft allmählich schon in der Kälte, bei der Temperatur des Wasserbades verläuft sie fast momentan. Die Annahme, daß vorliegender Körper der wahre Diacetylindigo ist, daß demnach die Säuren eine intramolekulare Umwandlung der Acetylgruppen bewirkt haben, hat sich nicht bestätigt.

Die Analysen liefern auf Indigo stimmende Werte. Die Acetylbestimmung ergab Abwesenheit von Acetylgruppen.

Der auf diese Weise gewonnene Indigo unterscheidet sich vom gewöhnlichen aus Phtalsäureanhydrid krystallisierten durch seine größere Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse:

Abspaltungsmittel: 1. mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig.
2. conc. wässrige Bromwasserstoffsäure.

1. 0,1295 gr Substanz gaben 0,3450 gr CO_2 und 0,0482 gr H_2O.

2. 0,1426 gr Substanz gaben 0,3838 gr Co_2 und 0,0561 gr H_2O.

Gefunden: C = 72,65 % (1); 73,40 % (2).
H = 4,16 % (1); 4,40 % (2).

Für $C_{16} H_{10} O_2 N_2$ berechnet:
C = 73,28 %
H = 3,85 %.

3. Man erhitzt 0,5 gr. Diacetylindigweiß mit 0,45 gr. (3 Mol.) Phenylhydrazin in 30 ccm wässrigem Eisessig bei 80°. Die Lösung färbt sich schwach gelb. Durch Wasser fällt ein gelber, voluminöser Niederschlag aus der mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, aus Aceton in seidenglänzenden farblosen Nadeln auskrystallisiert. Die Substanz erweist sich als unveränderter Körper. Ausbeute: 0,4 gr.

IV. Oximierung und Methylierung von Indigweiß.

1. Versuch zur Darstellung eines Indigoweiß-dioxims.

10 gr. Indigo werden mit 10 gr. Aetznatron, 300 ccm Wasser und 10 gr. Zinkstaub unter Leuchtgas bei 50° reduziert. Mittels eines Hebers wird die noch heiße Küpe in eine unter Leuchtgas stehende kalte Lösung von 10,6 gr. (4 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin mit 27 gr. Aetznatron (auf ein Mol. Hydroxylaminhydrochlorid 3 Mol. Aetznatron) abgehoben. Die tiefrote Lösung wurde vom gebildeten Indigo abfiltriert. Im Filtrat fällt durch Essigsäure ein braunvioletter Niederschlag aus. Der körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Aus Alkohol krystallisiert er in kupferglänzenden Nädelchen aus. Ausbeute: 4 gr.; Schmp.: 206°. Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit Indigomonoxim überein.[1])

Um die Indigweißlösung noch energischer auf die alkalische Hydroxylaminlösung einwirken zu lassen hob ich die heiße Küpe in eine stark erhitzte sehr verdünnte Lösung von 58 gr. Aetznatron (6 Mol. auf 1 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid) unter Leuchtgas ab, gab allmählich eine Lösung von 16 gr. (4 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid hinzu und erhitzte den gesamten Kolbeninhalt auf dem Sandbade. Unter starkem Schäumen und heftiger Gasentwickelung wurde die Lösung tiefrot. Nach halbstündigem Erhitzen filtrierte ich vom gebildeten Indigo ab und fällte im Filtrat durch Essigsäure einen braunvioletten Niederschlag aus. Aus Alkohol-kupferglänzende Nadeln; Schmp.: 206°.

Die Verbindung erwies sich als Indigomonoxim.

Analyse:

0,2013 gr Substanz gaben 0,5093 gr CO_2 und 0,0797 gr H_2O

Für $C_{16}\,H_{11}\,O_2\,N_3$

berechnet:	gefunden:
C = 69,31 %	C = 68,90 %
H = 3,99 %	H = 4.40 %

1) Joh. Thiele Ber. 31. 1252.

2. Versuche zur Methylierung des Indigweiß in alkalischer Lösung.

Man führt 20 gr. Indigo wie oben in Indigweiß über und versetzt die Küpe unter Zusatz von kleinen Mengen 20-prz. Natronlauge allmählich mit 35 ccm Dimethylsulfat. Es ist nicht möglich, das Indigweiß in ein luftbeständiges Reaktionsprodukt überzuführen: eine herausgenommene Probe der alkalischen Lösung wird an der Luft immer wieder blau. Die vom Zinkschlamm abgesaugte rotbraune Lösung scheidet beim Ansäuern mit verd. Essigsäure einen braunen amorphen Niederschlag ab, der an der Luft blau wird und sich als Indigweiß, bezw. Indigo erweist. Das mit Zink vermischte Produkt wird durch Eisessig vom Zink getrennt. Im Filtrat scheidet sich durch Wasser ein brauner Niederschlag aus, der an der Luft eine bläuliche Farbe annimmt. Letztere Verbindung ist ein Gemisch von 2 Körpern. Durch Alkohol läßt sich das in ihm enthaltene blaue Produkt, welches sich durch Überführung in Diacetylindigo als Indigo erweist, von dem braunen in Alkohol löslichen Teil trennen. Letztere Verbindung ist das eigentliche Metylierungsprodukt, welches jedoch keine Indigoreaktionen mehr gibt und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

V. Abbau von Diacetylindigweiß und Diacetylindigo.

1. Oxydation mit Chromsäure.

Ich löste 10 gr. Diacetindigweiß in 600 ccm heißem Eisessig auf, ließ die Lösung unter Zusatz von 15. gr. Chromsäureanhydrid bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis eine Probe der Lösung keine Indigoreaktionen mehr zeigte und die grüne Lösung eine braunrote Farbe angenommen hatte und dieselbe beibehielt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in der üblichen Weise. Ich goß das Reaktionsgemisch in die 6-fache Wassermenge ein, ätherte die Flüssigkeit drei-

bis viermal aus, wusch den aetherischen Auszug zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser und schüttelte ihn wiederholt mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion aus, hob darauf die Sodalösung vom Äther ab und säuerte dieselbe mit conc. Salzsäure an; farbloser krystallinischer Niederschlag; Ausbeute: 1,4 gr. Säure.

Ausbeute der nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibenden indifferenten Stoffe: 1,2 gr.

Zur völligen Reinigung löste ich die Säure in Ammoniak auf und erhitzte die Lösung mit Tierkohle. Im Filtrat schieden sich durch Ansäuern mit conc. Salzsäure farblose Krystallaggregate von blättrig krystallinischer Struktur ab; Schmp.: 184° (Lit.: Schmp. für N-Acetanthranilsäure 185°).

Die Säure ist ein Anilinderivat, da sie, mit Natronlauge geschmolzen, Dämpfe entwickelte, die eine Chlorkalklösung purpurviolett färbten. Eine Probe der Säure kochte ich mit conc. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß. Beim Eindampfen der Lösung hinterblieben farblose Nadeln von Anthranilsäurehydrochlorid; Schmp.: 190° (Lit. Schmp. 191°). Die diazotierte Lösung erzeugte mit β-Naphtol in alkalischer Lösung Orangefärbung.

In ihren Eigenschaften stimmte die Säure mit der durch Acetylierung der Anthranilsäure dargestellten N-Acetanthranilsäure überein.

Aequivalentgewichtsbestimmung.

0,1454 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 8.6 ccm. Barytlösung vom Faktor 0,0938.

Als Aequivalentgewicht für $C_9 H_9 O_3 N$.

Berechnet: 179,0 Gefunden: 180,2

2. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

a) 3,5 gr Diacetindigweiß werden in 250 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter allmählichem Zusatz von 10 gr Kaliumpermanganat, Schütteln und beständigem Einleiten von Kohlendioxyd in die heiße Lösung bis zum Verschwinden der Indigoreaktion oxydiert. Die Oxydation verläuft träge,

erst nach zweitägigem Erhitzen ist das Ausgangsprodukt nicht mehr nachzuweisen. Es wird von Mangansuperoxyd abfiltriert, letzterer dreimal mit Wasser ausgekocht und die sämtlichen Filtrate nach dem Ansäuern ausgeäthert; farblose Stäbchen; Schmp.: 184°; Ausbeute sehr gering.

b) Glatt verläuft die Oxydation mit Kaliumpermanganat in reinem Aceton.[1])

Man kocht 10 gr Diacetindigweiß in 200 ccm mit Kaliumpermanganat vollständig gereinigtem Aceton unter allmählichem Zusatz von 45 gr Kaliumpermanganat 20 Stunden bis zum Verschwinden der Indigoreaktion unter Rückfluß. Nach Verbrauch von 8,5 gr Permanganat wird die Lösung hellrot. Eine Probe der vom Mangansuperoxyd abfiltrierten Lösung zeigt nach dem Verdunsten des Acetons rote Flocken des durch die Oxydation gebildeten Diacetylindigos. Nach zweitägigem Erhitzen ist letzterer nicht mehr nachzuweisen. Das Aceton destilliert man ab, kocht den Manganschlamm dreimal mit verdünntem Ammoniak aus und entfärbt die sämtlichen Ammoniakfiltrate mit Tierkohle. Durch Ansäuern fällt die Substanz in büschelförmig angeordneten Blättchen aus. Ausbeute 60% der Theorie; Schmp.: 184°.

Die Säure stimmt in ihren Eigenschaften vollständig mit denen für N-Acetanthranilsäure in der Literatur angegebenen überein.[2]) An der Hand der durch Acetytierung von Anthranilsäure dargestellten N-Acetanthranilsäure machte ich mit dem Abbauprodukt nach den Literaturangaben folgende Reaktionen: Mit Silbernitrat gibt die Säure in verdünnter wässriger Lösung weiße zu Rosetten vereinigte Nadeln. Mit Baryumchlorid entsteht keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht ein weißer in Wasser etwas löslicher Niederschlag. Mit Kupfersulfatlösung entsteht anfangs in konzentrierter Lösung ein amorpher hellgrüner Niederschlag, welcher bald zu Nadeln krystallisiert; in verdünnter Lösung entsteht anfangs

1) F. Sachs. Ber. 34, 501.
2) Jackson. Ber. 14, 885.

keine Fällung, erst beim Reiben bildet sich ein in Würfeln krystallisierendes Kupfersalz. Die Säure gibt in wässriger Lösung mit ein paar Tropfen Bromwasser die gebromte N-Acetanthranilsäure; feine weiße Nadeln; Schmp. 216—217. Lit.: Schmp. 214—215°. Die Substanz kochte ich behufs Nachweises der Anthranilsäure drei Stunden mit conc. Salzsäure. Schmp. des salzsauren Salzes: 190°. Lit.: 191°. Die diazotierte salzsaure Lösung erzeugt mit β-Naphtol die für Anthranilsäure charakteristische β-Naphtolazobenzol-o-Carbonsäure.

Analysen der aus Diacetindigweiß gewonnenen Acetanthranilsäure:

I. 0,1304 gr Substanz gaben 0,2888 gr CO_2 und 0,0591 gr H_2O
II. 0,1534 gr „ „ 0,3386 gr „ „ 0,0690 gr „
III. 0,1830 gr „ „ 12,0 ccm Stickstoff bei 15,2° und 751 mm Quecksilberdruck
IV. 0,1900 gr Substanz gaben 13,0 ccm Stickstoff bei 755 mm Barometerstand und bei 16°.

Für $C_9H_9O_3N$

gefunden:	berechnet:
C = 59,03% (I); 60,20% (II)	C = 60,30%
H = 5,04% (II); 5,00% (II)	H = 5,06%
N = 7,6 % (III)	N = 7,82%
N = 7,8 % (IV)	

Aequivalentgewichtsbestimmung.

I. 0,1835 gr Substanz brauchten zur Neutralisation 11,01 ccm Barythydrat vom Faktor 0,0947.
II. 0,1578 gr Substanz verbrauchten 9,414 ccm Barytlösung.

Für $C_9H_9O_3N$

gefunden:	berechnet:
176,0 (I)	179,0
177,0 (II)	

VI. Molekulargewichtsbestimmungen.

A) von Diacetylindigo.

Lösungsmittel	Gr.-Lösungsmittel	Substanz	Siedepunktserhöhung	Molekulare Siedep.-erhöhung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
Aethylenbromid	33,79	0,4418	0,352	7,27	273	346
	33,79	0,1190	0,090	„	285	„
Benzol	14,75	0,1006	0,045	2,7	409	„
	13,6	0,0658	0,032	„	393	„
	13,6	0,1244	0,070	„	340	
Brombenzol	24,15	0,1837	0,160	6,43	306	
	21,71	0,2197	0,222	„	293	
	21,71	0,3247	0,340	„	283	„
Chlorbenzol	17,1	0,1533	0,113	4,39	346	
	17,1	0,2889	0,2	„	362	„

B) von Diacetindigweiss.

Aceton	11,45	0,1703	0,079	„	344	348
	11,45	0,2556	0,1110	„	321	„

VII. Acetylierung des Indigweiß in alkoholisch-alkalischer Lösung.

1. Man erhitzt 10 gr Indigo mit 10 gr Ätznatron und mit einer unzureichenden Menge Zinkstaub (5 gr) in 300 ccm Weingeist unter Rückfluß, acetyliert die intensiv dunkelrote Lösung unter Leuchtgas in der Kälte allmählich mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und laugt das Reaktionsprodukt mit Eisessig aus; es krystallisiert daraus in farblosen Nadeln, der Rest wird durch Wasser gefällt; Ausbeute: 1,8 gr.

Dieses Acetylprodukt wird in 200 ccm Eisessig aufgeschlämmt und in die Suspension gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Das Diacetylindigweiß geht mit der bekannten intensiv dunkelroten Farbe in Lösung, wobei eine farblose

Substanz als unlöslicher Teil zurückbleibt. Ausbeute an letzterer: 0,2 gr.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Eisessig krystallisiert sie in kurzen Stäbchen; Schmp.: 256° unter Zersetzung.

Beim Erwärmen mit Kalilauge erhält man eine Küpe, welche bei Luftzutritt Indigo abscheidet. Von kalter conc. Schwefelsäure wird sie mit grüner Farbe gelöst, beim Erhitzen im Wasserbade erhält man eine blaue Sulfosäure. Die Eisessiglösung wird durch Oxydationsmittel nicht verändert. Nach seinem Schmelzpunkt, seiner Krystallform und seinem Verhalten ist der Körper als Tetraacetylindigweiß zu betrachten.

2. Dieselbe Verbindung erhielt ich auch bei vollständiger Reduktion des Indigos mit einer ausreichenden Menge Zinkstaub. 20 gr Indigo erhitzte ich mit 20 gr Ätznatron und 20 gr Zinkstaub unter Rückfluß in 500 ccm Weingeist. Die Reduktion trieb den Farbstoff durch die rote Phase in die farblose Küpe hindurch, in welcher ich das Indigweiß acetylierte. Die mit Zinkstaub vermischten Reaktionsprodukte schlämmte ich in Eisessig auf, leitete in die Suspension gasförmige salpetrige Säure ein, filtrierte ab und laugte das Produkt aus dem Zinkschlamm einige Mal mit Eisessig heiß aus. Im Filtrat krystallisierte die Verbindung in Säulen aus; Schmp.: 256°; Ausbeute: 1,5 gr. Die Substanz indentifizierte ich mit Tetraacetylindigweiß.

Analyse:

0,1821 gr Substanz gaben 0,4464 gr CO_2 und 0,0852 gr H_2O.

Für $C_{24}H_{22}O_6N_2$

gefunden:	berechnet:
C = 66,85%	C = 66,66%
H = 5,20%	H = 4,62%

Acetylbestimmung.

0,4887 gr Substanz wurden mit 25 ccm 70proz. Kalilauge und 50 ccm Wasser $^3/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht.

Die mit Phosphorsäure übersättigte Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat brauchte zur Neutralisation 44,6 ccm Barytlösung vom Faktor 0,0947.

Für $C_{24} H_{22} O_6 N_2$

gefunden:	berechnet:
$C_2 H_3 O = 33{,}8\,\%$	$C_2 H_3 O = 37{,}2\,\%$

Synthetischer Weg.

I.

In einem geräumigen Silbertiegel werden 75 gr Natriumhydroxyd bis zum ruhigen Fließen geschmolzen. Wenn die Temperatur nach Entfernung der Flamme auf etwa 350° gesunken ist, gibt man in einer Portion 35 gr trockenes phenyl-glycin-o-carbonsaures Natrium unter Umrühren mit einem durch eine Eisenhülle geschützten Thermometer hinzu. Es ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur auf 250°—260° gehalten wird. Wenn die Schmelze eine gleichmäßige orange Farbe angenommen hat, hört man auf zu rühren, läßt um einen porösen, leicht zerschlagbaren Kuchen zu bekommen, durch Erhitzen aufschäumen und im Exsiccator erkalten. Schmelzdauer etwa 10 Minuten.[1])

Ausfüllung der Indoxsylsäure.[2])

Man trägt 100 gr zerkleinerte Indoxylnatronschmelze in ein Gemisch von 200 gr Eis und 200 gr conc. Salzsäure (v. sp. Gew. 1,185) allmählich unter Umrühren ein. Die Indoxylsäure fällt in weißen Flocken aus, welche sich an der Luft hellgrün färben. Die Säure wird schnell abgesaugt und mit luftfreiem Wasser ausgewaschen. Das Produkt wird möglichst schnell durch Umschaufeln auf Tontellern zur

1) Drescher, Dissertation, Halle 1902.
2) Apelt, Dissertation, Halle 1904.

Trockne gebracht, da es sich im feuchtem Zustande infolge oberflächlicher Zersetzung dunkelgrün färbt. Die lufttrockne Indoxylsäure wird zur letzten Entfernung der Feuchtigkeit im Vakuumexsiccator unter Leuchtgas getrocknet.

Ausbeute: 10% der angewandten Schmelze.

Darstellung von N-Acetindoxyl.

Für die Darstellung benutzte ich das von Drescher ausgearbeitete Verfahren:

In einem Kölbchen mit Steigrohr werden 5 gr. trockne Indoxylsäure mit 15 ccm Essigsäureantydrid im Wasserbade auf 90—100° erhitzt. Die bald beginnende Kohlensäureentwickelung ist in 15—20 Minuten beendet. Nach einstündigem Erhitzen gießt man den abgekühlten Kolbeninhalt zur Zerlegung des Essigsäureanhydrids in 100 ccm kaltes Wasser und läßt unter öfterem Umrühren einige Stunden stehen. Man trennt dann von den am Boden liegenden Schmieren und neutralisiert die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natriumcarbonat; hierbei scheidet sich das N-Acetindoxyl in farblosen Spießen ab. Die Schmieren werden mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten der neutralisierten Lösung erhält man ebenfalls Krystalle von N-Acetindoxyl.

Darstellung von O-Acetindoxyl.

60 gr Indoxylsäure-Natronschmelze werden unter Leuchtgas in einem Liter kochenden Wassers zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen in Eiswasser wird die Hauptmenge des freien Alkalis mit 50 gr Schwefelsäure vom sp. Gewicht 1,38 neutralisiert und unter Eiskühlung mit 20 gr Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das O-Acetindoxyl fällt als grauer Niederschlag aus. Ausbeute 6 gr. Die Acelytierung in alkoholisch-alkalischer Lösung vorzunehmen ist nicht zweckmäßig, da wegen der Löslichkeit des Produktes in Weingeist die Ausbeute beträchtlich vermindert wird. Bei der Acetylierung fällt das O-Acetindoxyl in schönen Krystallen aus.

II. Abbau von N-Acetindoxyl.

3,5 gr N-Acedindoxyl (vom Schmp. 136°) werden in 100 ccm über Kaliumpermanganat gereinigtem Aceton gelöst und unter allmählichem Zusatz von 11,4 gr gepulverten Kaliumpermanganat unter Rückflüss gekocht. Die farblose Acetonlösung färbt sich allmählich weinrot und nimmt je weiter die Oxydation fortschreitet an Intensität der Farbe zu, bis bei weiterem Erhitzen die Farbe verblaßt und die Lösung wieder farblos wird, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind.

Das Aceton wird abdestilliert und der Manganschlamm mit Ammoniak ausgekocht. Durch Ansäuern der Ammoniakfiltrate fällt die Säure krystallinisch aus. Schmp.: 185°.

In ihren Eigenschaften stimmt die Verbindung mit N-Acetanthranilsäure überein, was die Analyse auch bestätigt.

Analysen:

Acetylbestimmung.

0,4775 gr. Substanz wurden mit 25 ccm 20proz. Natronlauge und 50 ccm Wasser eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die alkalische Lösung wurde mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat brauchte zur Neutralisation 30,7 ccm. Barytlösung vom Faktor 0,0938.

0,1444 gr Substanz gaben 0,3188 gr CO_2 und 0,0649 gr H_2O.

Aequivalentgewichtsbestimmung.

0,1510 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9,0 ccm. Barytlösung vom Faktor 0,0938.

Für $C_9 H_9 O_3 N$.

gefunden:	berechnet:
C = 60,21 %	C = 60,33 %
H = 5,03 %	H = 5,03 %
Aequivalentgewicht = 178,8;	Aequivalentgewicht = 179.
Acetyl = 25,9 %	Acetyl = 24,0 %.

III. Synthese des Diacetylindigos.

Man löst 0,8 gr N-Acetindoxyl in 40 ccm. Aceton und lässt unter allmählichem Zusatz von 1 gr Kaliumpermanganat einen ganzen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Es zeigt sich während der Oxydation dieselbe Farbenerscheinung, wie ich sie oben beim Abbau von N-Acetindoxyl beschrieben habe. Wenn die Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt, filtriert man die weinrotgefärbte Lösung vom Mangansuperoxyd ab, kocht Letzteres einige Male mit reinem Aceton aus und destilliert aus sämtlichen Acetonfiltraten das Lösungsmittel ab. Der Rückstand, der neben N-Acetanthranilsäure amorphe rote Flocken enthält, wird zur Entfernung der Säure im Scheidetrichter mit Ammoniak ausgeschüttelt. Die roten Flocken werden in Benzol gelöst, aus der allmählich die für Diacetylindigo charakteristischen scheinbar — tetragonalen Pyramiden auskrystallisieren. Schmp. 245° unter Zersetzung. Die Substanz gibt die von mir gefundene charakteristische Reaktion für Diacetylindigo: beim Aufkochen ihrer Lösung in mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig scheiden sich Indigokrystalle von ganz charakteristischer Form ab. Um mich von der Sicherheit des obigen Reaktionsverlaufes zu überzeugen, nahm ich die Oxydation mit einer etwas grösseren Menge von mir dargestelltem N-Acetindoxyl vor.

3 gr N-Acetinoxyl kochte ich in 100 ccm Aceton unter Zusatz von 6,0 gr Kaliumpermanganat unter Rückfluss so lange, bis die Bildung der roten Flocken ihr Maximum erreicht hat, was mikroskopisch leicht zu verfolgen ist. Das Aceton destillierte ich ab, kochte den völlig getrockneten Manganschlamm mit Benzol aus und überliess das Filtrat der Kristallisation; glänzend rote Prismen; Schmp. unter Zersetzung bei 245—250°; Ausbeute: 0,5 gr.

Analyse:

0,1486 gr Substanz gaben 0,3763 gr CO_2 und 0,0538 gr H_2O.

Für $C_{20}H_{14}O_4N_2$

gefunden:	berechnet:
C = 69,06%	C = 69,36%
H = 4,05%	H = 4,07%

IV. Synthetische Versuche mit O. Acetindoxyl.

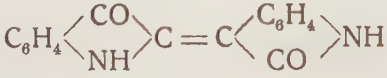
Auf Grund der Synthese des Diacetylindigos aus N. Acetindoxyl könnte man erwarten, daß in analoger Weise auch O-Acetindoxyl sich in das im theoretischen Teil erwähnte O-Diacetindigweise wird überführen lassen können. Ich habe dies jedoch nicht erhalten. Die von Drescher bei der Oxydation beobachtete Färbung rührt von Indirubin her.

1. 1 gr. O-Acetindoxyl wird in schwach alkalischer Lösung mit Perhydrol (30 % von Merck), welches tropfenweise hinzugegeben wird, geschüttelt. Die Bildung des erwarteten Körpers scheiterte an der acetylabspaltenden Wirkung des Perhydrols in alkalischer Lösung. Es konnte nur die Bildung von Indigo beobachtet werden.

2. Man schüttelt eine Eisessiglösung von 3 gr O-Acetindoxyl mit 10 ccm Perhydrol. Die Lösung färbt sich in kurzer Zeit violettrot, nimmt mit der Zeit an Intensität der Farbe zu und scheidet allmählich kupferglänzende Nadeln ab. Die Substanz ist acetylfrei, da sie gegen Alkali auch beim Kochen beständig ist und ihre Eisessiglösung wird durch Bromwasserstoffsäure auch beim Erhitzen nicht verändert. In kalter conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit kupferbräunlich violetter Farbe auf, die in der Wärme blauviolett wird.

Die Substanz verhält sich im allgemeinen wie Indigblau, sublimiert, gibt eine Küpe, die aber, zum Unterschiede von der Indigoküpe, an der Luft violettrot wird. Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform mit purpur-

violetter Farbe löslich. Aus Chloroform krystaflisiert sie in verzweigten Nadeln, aus Alkohol wird sie durch Wasser in krystallinischen Flocken gefällt. Die Substanz ist identisch mit Indirubin:



Zur Identifizierung mit letzterem stellte ich Indirubin dar. Als einfache Darstellungsmethode sich hat hier folgende herausgestellt: Zu der Eisessiglösung von 3 gr (1 Mol) Isatin, werden bei Zimmertemperatur unter Schütteln portionenweise 8 gr Indoxylschmelze „Indigoschmelze" der Höchster Farbwerke (enthaltend etwa 40 % Indoxylnatrium) zugegeben. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu einem Krystallbrei von metallglänzenden braunroten Nadeln. Ausbeute: 75 % der Theorie. Die Reaktion verläuft leicht und glatt. Die Methode unterscheidet sich von der in der Literatur angegebenen [1]) dadurch, daß die Kondensation in saurer Lösung verläuft, während sie nach den Literaturangaben in alkalischer Lösung vorgenommen werden soll.

4. 2 gr O-Acetindoxyl wurden in stark verdünnter Essigsäure suspendiert, 4 gr Eisenchlorür zugegeben, welches als Sauerstoffüberträger dienen sollte und einen Tag lang Luft durchgeleitet. Es ließ sich keine Reaktion herbeiführen. Es wurden 1,8 gr unveränderter Körper wiedergewonnen.

5. Des weiteren oxydierte ich eine Lösung von 1,0 gr Substanz in 20 ccm Eisessig einmal mit aus 5 proz. Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, das andere Mal mit aus Kaliumpersulfat und conc. Schwefetsäure dargestellter Caroscher Säure.[2]) Es trat in beiden Fällen Reaktion ein. Die Lösungen färbten sich rotviolett, aus der durch Wasser schwarzbraune Niederschläge ausgefällt wurden. Letztere enthalten wahrscheinlich als Hauptprodukt Indirubin, da

---

1) Baeyer, Synthese von Indirubin B. 14. 1745.
2) Ber. 32. 124., 33. 3628.

conc. Schwefelsäure dieselben mit rotvioletter Farbe auflöst; auch ist die alkoholische Lösung für Indirubin charakteristisch purpurviolett gefärbt.

Schließlich unternahm ich noch Versuche um die Wirkung von Perhydrol auf die Eisessiglösung von Diacetindigweiß zu untersuchen. Ich fand, daß die Lösung sich zunächst rotviolett färbte, dann allmählich verblasste und schließlich gelb wurde. Es krystallisierten aus der gelben Lösung reichliche Mengen von zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln aus. Schmelzpunkt 307—309°. Die Substanz wird von conc. Schwefelsäure auch in der Wärme nicht verändert; auch Natronlauge und Salzsäure verändern den Körper nicht.

Versuche zur Kondensation von Indoxyl mit Tetrametyl-diamidobenzhydrol.

Indoxyl, welches durch Kohlensäureabspaltung aus der Indoxylsäure-Natronschmelze entsteht, die im günstigsten Fall 40% Indoxyl enthält[1]), wurde in monomolekularen Gewichtsmengen mit Tetrametyl-diamidobenzhydrol, dem Reduktionsprodukt des Michlerschen Ketons[2]), in Eisessiglösung unter mannigfachen Abänderungen in Versuchsdauer, Temperatur und Mengenverhältnissen kondensiert. Unter Kohlensäureentwickelung färbte sich die ursprünglich durch das Benzhydrol intensiv blau gefärbte Lösung rotbraun, aus der durch Wasser amorphe rotbraune Flocken ansfielen, die sich leicht mit rotbrauner Farbe in organischen Lösungsmitteln auflösten. Aus keinem der Lösungsmittel gelang es mir die Verbindung in krystallinischer Form zu erhalten; sie wurde einigemal aus Eisessig durch Wasser und Natriumacetat ausgefällt, im Exsiccator getrocknet und analysiert. Conc. Schwefelsäure löst die Verbindung mit schmutzig braunroter Farbe auf. Mit Alkalien erhitzt entsteht kein Indigo.

---

1) Wangerin, Dissertation, Halle 1902.
2) Möhlau. Ber. 32, 2146.

Analysen:

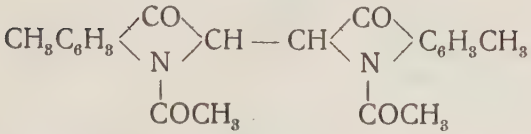
I. 0,1570 gr Subst. gaben 0;4165 gr CO_2 u. 0,0934 gr H_2O
II. 0,1768 „ „ „ 0,4802 „ „ „ 0,1142 „ „
III. 0,1548 „ „ „ 0,4209 „ „ „ 0,1010 „ „
IV. 0,1562 „ „ „ 0,4218 „ „ „ 0,0987 „ „
V. 0,1510 „ „ „ 11,85 ccm N_2 bei 15,18° und 752 Quecksilberdruck
VI. 0,1520 „ „ „ 12,6 „ N_2 bei 15,2° und 751 Quecksilberdruck
VII. 0,1512 „ „ „ 13,7 „ N_2 bei 15,3° und 751 Quecksilberdruck
VIII. 0,1530 „ „ „ 13,2 „ N_2 bei 15,3° und 749,6 Quecksilberdruck

Für $C_{25}H_{27}N_3O$:
berechnet:
C = 77,86 %
H = 7,06 %
N = 10,93 %
gefunden:
C = 72,35 % (I); 74,07 % (II); 74,15 % (III); 73,65 % (IV)
H = 6,65 % (I); 7,22 % (II); 7,3 % (III); 7,07 % (IV)
N = 9,09 % (V); 9,59 % (VI); 10,48 % (VII); 9,97 % (VIII)

Diese mit den theoretisch berechneten, wenig gut übereinstimmenden gefundenen Werte sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Substanz in nicht krystallinischem Zustande analysiert wurde. Ich versuchte die Substanz in Sodalösung mit Hydrosulfit zu reduzieren und analog der Indigoküpe nach Baumann-Schotten zu acetylieren. Ich fand aber, daß die Reduktion in alkalischer Lösung die Substanz tiefgreifend veränderte: die Leukoverbindung nimmt an der Berührungsfläche mit Luft nicht die ursprüngliche rotviolette Farbe an, sondern wird grün und scheidet auf Zusatz von Wasser grüne Massen ab, die ihrer amorphen Beschaffenheit wegen nicht weiter untersucht werden konnten.

Zweiter Teil.

I. Diacet-o-tolylindigweiß.



Man erhitzt 10 gr o-Tolylindigo mit 100 ccm Essigsäureantydrid in siedendem Wasserbade und setzt zur Suspension unter beständigem Schütteln 20 gr Zinkstaub portionenweise hinzu. Wenn die blaue Farbe des Gemisches sich in ein gleichmäßiges Grau umgewandelt hat, saugt man die Flüssigkeit noch heiß ab, wäscht mit Eisessig aus, laugt das mit Zinkstaub vermischte Reaktionsprodukt mit Eisessig wiederholt aus und fällt aus dem Filtrat das Acetylprodukt durch Wasser aus. Zur Krystallisation wird es in Chloroform gelöst, aus der es in rhomböder-ähnlichen Tafeln auskrystallisiert. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz über 200° violett und schmilzt unter Zersetzung bei 245—248°. Ausbeute an krystallisiertem Produkt: 1 gr. In Kalilauge ist es unlöslich, bei Luftzutritt scheidet sich allmählich Tolylindigo ab. Die Eisessiglösung wird durch ein Körnchen Natriumnitrit gelbrot gefärbt. In kalter conc. Schwefelsäure ist es löslich mit grüner Farbe und gibt beim Erhitzen im Wasserbade eine blaue Sulfosäure. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bilden sich purpurviolette Dämpfe.

Analyse:

I. 0,1516 gr Substanz gaben 0,3834 gr CO_2 u. 0,0696 gr H_1O
II. 0,1968 „ „ „ 0,5103 „ „ „ 0,0921 „ „
III. 0,1330 „ „ „ 0,3417 „ „ „ 0,0706 „ „

Acetylbestimmung:

0,4914 gr Substanz wurden mit 25 ccm 20 proz. Natronlauge und 50 ccm Wasser $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die alkalische Lösung wurde mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat brauchte zur Neutralisation 28,4 ccm Barytlösung vom Faktor 0,0938.

Für $C_{22} H_{20} N_2 O_4$

gefunden:

C — 70,60° (I); 70,72% (II); 70,07% (III)
H — 5,00° (I); 4,68% (II); 5,94% (III)
$C_2 H_3 o$ — 23,3%

berechnet:

C — 70,21%
H — 5,36%
$C_2 H_3 o$ — 2291%

Die Methode der acetylierenden Reduktion ist für die Darstellung der Verbindung wenig geeignet, weil die Ausbeute durch die Bildung von Zersetzungsprodukten stark beeinträchtigt wird.

Besser fällt die Ausbeute aus, wenn man die Tolylindigoküpe acetyliert.

10 gr Tolylindigo werden mit 20 gr Ätznatron, 600 ccm Wasser und 20 gr Zinkstaub im Rundkolben unter Leuchtgas bei 60° reduziert. Man kühlt dann die Lösung durch Einstellen in Eis ab und acetyliert durch Schüttelm mit 70 ccm Essigsäureanhydrid, welches man portionenweise mit kleinen Mengen 20 proz. Natronlauge hinzufügt, bis eine Probe des grauen Niederschlages an der Luft nicht mehr blau wird. Das Reaktionsprodukt wird wie oben vom Zink getrennt und aus Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute an krystallisiertem Produkt: 7 gr.

Analyse:

I. 0,1342 gr Substanz gaben 7,4 ccm N_2 bei 15,1° und einem Quecksilberdruck von 752,0 mm

II. 0,1404 gr Substanz gaben 8,80 ccm N_2 bei 15,2° und 753,5 mm Quecksilberdruck.

Acetylbestimmung.

III. 0,5050 gr Substanz wurden mit 25 ccm 20 proz. Natronlauge und 50 ccm Wasser $^3/_4$ Stunde unter Rückfluß

gekocht. Die Lösung wurde mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das farblose Destillat brauchte zur Neutralisation 27,9 ccm. Barytwasser vom Faktor 0,0934.

IV. 0,5017 gr Substanz wurden verseift, mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Verbrauch an Barytlösung: 27,5 ccm.

Für $C_{22}H_{20}N_2O_4$

gefunden:	berechnet:
C_2H_3O — 22,31 % (III)	C_2H_3O — 22,90 %
„ — 22,69 % (III)	
N — 7,28 % (I)	N — 7,47 %

Versuch das Diacetyltolylindigweiß überzuführen in Tetraacetyltolylindigweiß.

2 gr Substanz kochte ich mit 2 gr wasserfreiem Natriumacetat und 15 ccm Essigsäureantydrid $^1/_2$ Stunde über freiem Feuer, zerlegte nach dem Erkalten das Essigsäureantydrid mit Wasser, kochte das Rohprodukt mit Eisessig aus und fällte es durch Wasser aus. Es krystallisiert aus Chloroform in rhomboedrischen Tafeln. Schmp.: 245—247° unter Zersetzung. Es wurden 1,5 gr unveränderter Körper zurückgewonnen.

Acetyl-Bestimmung.

0,4864 gr Substanz wurden, wie oben, verseift, mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat brauchte zur Neutralisierung 28,09 ccm Barytwasser vom Faktor 0,0938.

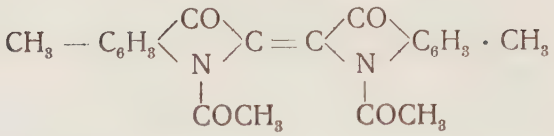
Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_4$ (Diacetylprodukt):

C_2H_3O — 22,9 %

gefunden:

C_2H_3O — 23,3 %

Diacetyl-o-tolylindigo.



Man schlämmt 5 gr. Diacetyltolylindigweiß in 60 ccm Eisessig auf und oxydiert die Suspension mit gasförmiger salpetriger Säure (aus Arseniger Säure und conc. Salpetersäure entwickelt). Unter Auflösung der Substanz färbt sich die Lösung gelb, die schließlich durch die aufgelösten Gase rotbraun wird. Wasser fällt daraus das Reduktionsprodukt als zitronengelben Niederschlag aus. Ausbeute: 3,5 gr. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in durchsichtigen, orangegefärbten Täfelchen; Schmp.: 178° unter Zersetzung.

Conc. Schwefelsäure löst sie schon in der Kälte mit blauer Farbe auf. In Natronlauge ist sie unlöslich, es scheidet sich damit Tolylindigo ab. Die gelbe Eisessiglösung wird durch wenig Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung einer mikrokrystallinen Masse, die wahrscheinlich Tolylindigo ist, grünblau.

Analyse:

0,5788 gr wurden in der üblichen Weise verseift. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 33,2 ccm Bacythydrat Faktor 0,0938.

0,1420 gr Substanz gaben 0,3665 gr CO_2 und 0,0575 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_4$ (Diacetyltolyinndigo)

C—70,57 %
H— 4,80 %
C_2H_3O—23,0 %

gefunden:

C—70,40 %
H— 4,50 %
C_2H_3O—23,1 %.

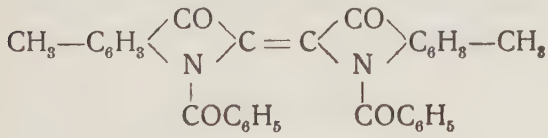
Dibenzoyltolylindigweiß.

10 gr Tolylindige werden mit 10 gr Ätznatron, 10 gr Zinnstaub und 300 ccm Wasser im Rundkolben unter Leuchtgas reduziert. Die durch Eis gekühlte Küpe wird mit 20 gr Benzoylchlorid unter Zusatz von kleinen Mengen 20 proz. Natronlauge benzoyliert. Der graue Niederschlag wird abgesaugt und durch Aceton vom Zinkstaub getrennt. Aus der Acetonlösung fällt das Benzolprodukt auf Zusatz von Wasser krystallinisch heraus. Ausbeute: 7 gr.

Dibenzoyltylylindigweiß ist in allen Lösungsmitteln, außer in Aceton und Eisessig, schwer löslich. Es krystallisiert aus beiden letzteren Lösungsmitteln in farblosen Nadeln aus. Schmp. bei 245°. Die mit Weingeist angefeuchtete Substanz ist gegen Alkalien äußerst beständig.

Von kalter conc. Schwefelsäure wird sie mit grüner Farbe gelöst, die beim Stehen intensiv blau wird.

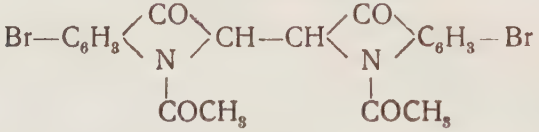
Dibenzoyl-o-tolylindigo.



5 gr Benzoyl-o-tolylindigweiß löst man in 100 ccm Eisessig auf, leitet in die Suspension gasförmige salpetrige Säure ein und fällt durch Wasser das in Lösung gegangene Benzoylprodukt als zitronengelben Niederschlag aus. Die Substanz ist löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig. Aus letzterem krystallisiert sie in gelben Kryställchen; schmp. 175° unter Zersetzung. In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper in der Kälte mit gelbroter Farbe auf; beim Erhitzen bildet sich eine blaue Sulfosäure. Gegen Kalilauge oder Natriumcarbonat ist er analog dem Dibenzoylindigo beständig; die Substanz wird auch beim Kochen davon kaum verändert. Beim Erhitzen ihrer Eisessiglösung

mit ein Paar Tropfen Bromwasserstoffsäure färbt sich die Lösung dunkelgrün.

II. Diacetyldibromindigweiß.

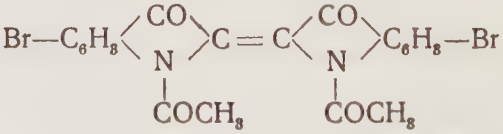


Die Verbindung wurde nach der Methode der acetylierenden Reduktion, sowie durch Acetylierung seiner alkalischen Küpe dargestellt. Es eignet sich die letztere Methode der größeren Ausbeute wegen besser als die erstere; ich habe deshalb jene in der Folge ausschließlich angewandt.

Das Acetylprodukt ist löslich in Aceton, Chloroform, aus welchem es in farblosen Nadeln auskrystallisiert und löslich in Eisessig, aus welchem es als mikrokrystalline Masse erhalten wird.

Schmelzpunkt: 230—240° unter Zersetzung. Von kalter conc. Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe gelöst, die in der Wärme blau wird. Von Alkalien wird es zum entsprechenden Indigo verseift.

Diacetyldibromindigo.



Leitet man in eine Eisessiglösung, worin Diacetyldibromindigweiß aufgeschlemmt ist, unter Erwärmen gasförmige salpetrige Säure ein, so fällt auf Zusatz von Wasser aus der tiefbraunroten Lösung das Oxydationsprodukt als rotvioletter Niederschlag aus.

Die Substanz gleicht in ihrem Verhalten der entsprechenden Acetyldibromindigweißverbindung.

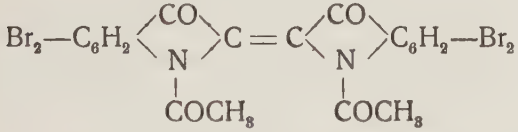
Beim Erhitzen färbt sie sich über 120° violett und schmilzt unter Zersetzung bei 152°.

Diacetyltetrabromindigweiß.

Die Verbindung stellte ich durch Acetylierung ihrer alkalischen Küpe dar. Sie ist löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, aus welchem sie in farblosen Spiessen auskrystallisiert. Sehr geeignet als Lösungsmittel ist Chlorbenzol, aus dem es in verfilzten Nadeln auskrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 256°—260°.

Die Substanz verhält sich gegen conc. Schwefelsäure und Alkalien analog der obigen Verbindung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech liefert sie bromhaltige purpurviolette Dämpfe.

Diacetyltetrabromindigo.

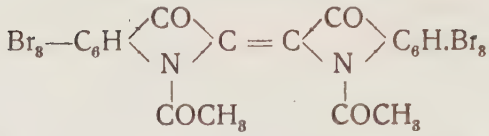


Leitet man Stickstoffdioxydgase in die Eisessiglösung von 2 gr Diacettetrabromindigweiss kurze Zeit ein, so scheidet sich das Oxydationsprodukt als orangegefärbte Substanz aus. Aus dem braunroten Filtrat fällt der Rest durch Wasser als gelber Niederschlag aus. Aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp.: 151° unter Zersetzung; Ausbeute: 0,8 gr. Von kalter conc. Schwefelsäure wird der Körper grün aufgelöst, in der Wärme blau. Alkalien verseifen ihn schwer, leichter bei Gegenwart von Alkohol. Beim Erhitzen seiner Lösung in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig scheiden sich blaue Krystalle von wahrscheinlich Tetrabromindigo ab.

Diacethexabromindigweiß.

Die Substanz wurde durch Acetylierung seiner alkalischen Küpe gewonnen. Sie ist löslich in Acetom, Chloroform und Eisessig, aus welchem sie krystallisiert erhalten werden kann. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 260—265°. Die Substanz gleicht in ihrem Verhalten dem Diacetyltetrabromindigweiß.

Hexabromdiacetylindigo.



Während des Einleitens der Stickstoffdioxydgase in die Eisessigsuspension des Diacetylhexabromindigweiß, scheidet sich unter Auflösung der zu oxydierenden Substanz das Oxydationsprodukt als orange-brauner krystallinischer Niederschlag ab. Aus dem Filtrat wird der Rest durch Wasser als gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt, der an der Luft sich in ein braunes Produkt umwandelt.

Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in kleinen gelbbraunen Kryställchen aus. Schmelzpunkt: 141°. Sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Kalilauge, Bromwasserstoffsäure ist dem des Diacetyltetrabromindigos gleich.

Da die angewandten Indigobromderivate als Handelspräparate nicht einheitlich sind, so muss man auch die beschriebenen Acylderivate als unreine bezeichnen. Gleichwohl wird der eigenartige Einfluss, welchen die Acylierung auf die Farbe der Indigofarbstoffe ausübt, deutlich ersichtlich.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer ausgeführt. — Herrn Prof. Vorländer spreche ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 1. Februar 1885 wurde ich, Johannes Gustav von Pfeiffer als Sohn des Dr. med. Bernhard von Pfeiffer (†) und seiner Ehefrau, geb. Petersenn, zu Riga geboren.

Den ersten Unterricht genoss ich auf der Kommerzschule des N-Mironoff daselbst und trat dann in das dortige Stadt-Gymnasium ein, das ich im Juni 1905 mit dem Zeugniß der Reife verließ.

Vom Wintersemester 1905 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Freiburg i. Br., Leipzig, München und Halle, wo ich im Juli 1908 das Verbandsexamen und im Dezember 1910 das Examen rigorosum bestand.

Meine Lehrer waren:
in Freiburg:
Gattermann, Himstedt,
in Leipzig:
Hantzsch, Pfeffer, Wiener, Rassow, Correns,
in München:
Brentano, Dimroth,
in Halle:
Vorländer, Dorn, Ebbinghaus (†).